

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **08-151275**(43)Date of publication of application : **11.06.1996**

(51)Int.Cl.

C04B 35/64**B28B 11/02**(21)Application number : **07-240294**(71)Applicant : **NIPPON SHOKUBAI CO LTD**(22)Date of filing : **19.09.1995**(72)Inventor : **HATA KAZUO
AIKAWA NORIKAZU
IMAI HIDEKI
YASAKA TETSUYA**

(30)Priority

Priority number : **06231547** Priority date : **27.09.1994** Priority country : **JP****(54) PRODUCTION OF CERAMIC SHEET**

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide high quality of ceramic sheets with very reduced warpage and swell height by uniformly and smoothly releasing the gas formed by binder decomposition on the firing of green sheets and suppressing the deformation accompanied by firing shrinkage using porous sheets.

CONSTITUTION: When a ceramic sheet is produced by firing a ceramic green sheet, the green sheet is placed on or between porous sheets having 30-85% bulk density based on the theoretical density and less than 5% thermal shrinkage up to the firing temperature and fired so that the periphery of the green sheet may not protrude over.

LEGAL STATUS[Date of request for examination] **13.01.1997**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] **2734425**[Date of registration] **09.01.1998**

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-151275

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 6 月 11 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/64 B 2 8 B 11/02			C 0 4 B 35/ 64	G J

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 11 頁)

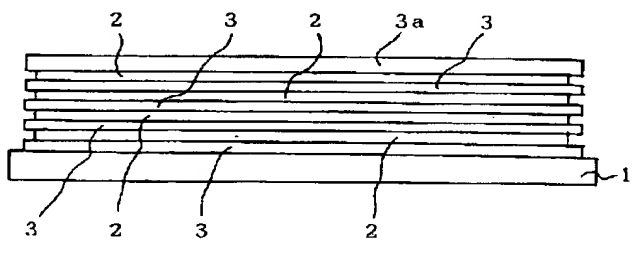
(21) 出願番号	特願平7-240294	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)9月19日	(72) 発明者	秦 和男 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
(31) 優先権主張番号	特願平6-231547	(72) 発明者	相川 規一 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
(32) 優先日	平6(1994)9月27日	(72) 発明者	今井 秀樹 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 植木 久一
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 セラミックスシートの製法

(57) 【要約】

【課題】 グリーンシート焼成時におけるバインダー分解ガスの放出を全面にわたって均一かつスムーズに行ない、しかも焼成時の収縮に伴う変形を多孔質シートによって抑えることにより、反りやうねりの非常に少ない高品質のセラミックスシートを提供すること。

【解決手段】 セラミックスグリーンシートを焼成してセラミックスシートを製造する際に、理論密度に対して30～85%の嵩密度を有すると共に、上記グリーンシートの焼成温度に至るまでの加熱による収縮率が5%以下である多孔質シートの中に、上記グリーンシートをその周縁がはみ出さない様に挟み込み、或は周縁がはみ出さない様に載せて焼成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックスグリーンシートを焼成してセラミックスシートを製造するに当たり、理論密度に対して30～85%の嵩密度を有すると共に、前記グリーンシートの焼成温度に至るまでの加熱による収縮率が5%以下である多孔質シートの中に、前記グリーンシートをその周縁がはみ出さない様に挟み込んで焼成することを特徴とするセラミックスシートの製法。

【請求項2】 セラミックスグリーンシートを焼成してセラミックスシートを製造するに当たり、理論密度に対して30～85%の嵩密度を有すると共に、前記グリーンシートの焼成温度に至るまでの加熱による収縮率が5%以下である多孔質シートを、前記グリーンシートの周縁がはみ出さない様に載せて焼成することを特徴とするセラミックスシートの製法。

【請求項3】 厚さが0.1～2mmで且つ単位面積当たりの重さが0.01～1g/cm²である多孔質シートを使用してセラミックスシートを製造する請求項1または2に記載の製法。

【請求項4】 多孔質シートとして、アルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニアよりなる群から選択される酸化物の少なくとも1種を主成分とし、前記セラミックスグリーンシートの焼成温度以上の温度で焼成したものを使用する請求項1～3のいずれかに記載の製法。

【請求項5】 多孔質シートとして、平均粒子径が2～100μmの粉体とバインダーを含むスラリーをシート状に成形して得たグリーンシートを、嵩密度が理論密度に対して30～85%となるまで焼成して得た多孔質シートを使用する請求項1～4のいずれかに記載の製法。

【請求項6】 ジルコニア、アルミナ、窒化アルミニウムよりなる群から選択される1種を主成分とするセラミックスシートの製造を行なう請求項1～5のいずれかに記載の製法。

【請求項7】 ジルコニアを主成分とするセラミックスシートの製造を行なう請求項6に記載の製法。

【請求項8】 他の成分として、Y、Ce、Ca、Mg、Ti、Si、Alよりなる群から選択される少なくとも1種の金属の酸化物を含むセラミックスシートの製造を行なう請求項6または7に記載の製法。

【請求項9】 セラミックスシートの原料粉体として、平均粒子径が0.1～0.5μmであり、且つ該粉体の90体積%以上が1μm以下の粒子径を有するものを使用する請求項1～8のいずれかに記載の製法。

【請求項10】 セラミックスシートが、燃料電池用の電解質膜として使用されるものである請求項7～9のいずれかに記載の製法。

【請求項11】 面積が600cm²以上でかつ厚さが1mm以下であり、最大うねり高さが100μm以下、反り量が0.1%以下であるセラミックスシートの製造を行なう請求項1～10のいずれかに記載の製法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、特に薄肉でうねり及び反りが小さく、耐荷重強度及び曲げ強度に優れたセラミックスシートを製造する方法に関するものであり、このセラミックスシートは、断熱性や電気絶縁性等に優れたものであり、例えばセンサー部品や燃料電池用の電解質膜あるいは焼成用セッター等、あるいはエレクトロニクス分野におけるハイブリッドIC回路基板等として極めて有用であるほか、その優れた耐熱性や耐摩耗特性等を利用して耐熱耐火ボード外材や摺動部材など様々な用途に有効に活用することができる。

【0002】中でもジルコニアやアルミナを主体とするセラミックスシートは、その優れた機械的強度、靱性、耐摩耗性、耐薬品性、耐食性等を活用して各種構造材料、刃物、焼成用のセッター等に、またジルコニアを主体とするセラミックスシートは、その優れた酸素イオン伝導性を利用して酸素センサー、湿度センサー等の固体電解質膜、更には燃料電池用の固体電解質膜等としても有効に活用できる。また窒化アルミニウムは、絶縁性や耐熱性、熱伝導性に優れたものであるところから、こうした特性を利用して回路基板等としても有用である。

【0003】

【従来の技術】セラミックスは、耐熱性や耐摩耗性等の機械的性質に加えて電氣的、磁氣的特性、更には生体適合性等にも優れたものであることから、多くの分野で広く活用されている。中でもジルコニアを主体とするセラミックス基板は、優れた酸素イオン伝導性や耐熱耐食性を有しているので、センサー部品や燃料電池用の電解質膜あるいは焼成用セッター等として有効に活用することができる。これら用途に供するには緻密質セラミックスシートであることが好ましく、そのため通常は原料粉体として易焼結性のいわゆるサブミクロンの微粉末を用いている。しかし、微粉末を用いるとバインダー成分の分解除去が難しく、また焼結に伴う収縮が大きいため、特に大版肉薄のシート状成型体ではうねりや反りが生じ易い。

【0004】ところで、セラミックスシートの製法として一般的に実施されているのは、アルミナ等のセラミックス原料粉末と有機質バインダーおよび溶媒とからなるスラリーを、ドクターブレード法、カレンダー法、あるいは押出し法等によってシート状に成形し、これを乾燥して溶媒を揮発させてグリーンシートを得、これを切断、パンチング等により適当なサイズに揃えてからセッターに載せて焼成し、有機質バインダーを分解除去後セラミックス粉末を焼結させる方法である。

【0005】一般にグリーンシートを熱処理してセラミックスシートを作製する場合、全面で均一な熱雰囲気条件（温度分布、雰囲気ガスの種類や濃度、雰囲気ガスの流れなど）を確保することは極めて困難であるため、

一枚のシートの各部で不均一を生じて反りやうねりが発生しやすい。つまり、シート各部の脱脂条件にわずかな違いがあると、バインダーが均一に除去されないでうねりを生じる。またシートは焼成時には焼結に伴って収縮するが、シート各部にわずかでも熱雰囲気の違いを生じると、収縮が不均一となつてうねりを生じたり割れたりする。特に厚さが1mm以下の薄いセラミックスシートでは、自重が小さいので従来の厚いシートに比べてシート自身が浮きやすく、うねりも一層生じ易くなる。更に、収縮に伴ってシート各部が端部から中央部へと移動する際に、セッターに僅かな凹凸があったり摩擦が生じたりすると、収縮が阻害されてうねりや割れを生じ易くなる。

【0006】また、焼結後のサイズが20cm角(400cm²)程度までのシートの焼成では、高密度・高強度で比較的薄いセッターを用いることができるが、それ以上の大きさでは、高温でもたわまない様に多孔質の厚いセッターを用いる必要があり、セッターが断熱性で且つ熱容量の極めて大きなものとなるため、昇・降温時にセッターの端部と中央で大きな温度の遅れを生じて、熱的不均一となる。さらに、側面や天井部あるいは炉床部からヒーターで加熱する方式の電気炉で大版シートを焼成する場合には、炉に対してシートが大きいので、1枚のシートにもヒーターに近い部分と遠い部分ができてシート各部で不均一を生じる。あるいは大型のガス炉では、空炉での均熱域の大きさには余裕があるが、大きいセッターを用いるためにガス(炎)の通り道を十分に確保することができず、やはり熱的不均一を生じやすい。これら熱的不均一や収縮阻害は、焼結後のサイズが大きいものになる程著しく、例えば400cm²以上のシートになると顕著に現れ、うねりやそりの原因となる。またこうした傾向は、サイズが400cm²未満の比較的小サイズのものであっても現われてくる。

【0007】この様にして得られるセラミックスシートは、たとえ1段のセッターに1枚のグリーンシートを載せて焼成したとしても少なからず反りやうねりを生じ、生産性を上げる目的で1段のセッターに複数のグリーンシートを重ねて載せて焼成するならば更に大きな反りやうねりを生じる。特にサブミクロンのセラミックス粉末原料を用いて製造されるグリーンシートの焼成においてはその傾向が著しい。そして焼成後のセラミックスシートに生じた反りやうねりは、該シートに荷重や曲げ力等がかかったときに局部的な応力集中を引き起こして割れや破損の原因になる。こうした反りやうねりは、シートに荷重をかけた状態で再焼成する方法などによって矯正することも可能であるが、この矯正工程でシートに割れや破損を生じることも多く、歩留低下の大きな原因になっているばかりでなく、焼成を2回以上行うことはエネルギーの観点からしても好ましいことではない。

【0008】そこで、こうした難点を改善するための技

術として、たとえば特開平6-9268号公報に開示された様な方法が提案されている。この方法は、セラミックスグリーンシートに荷重をかけた状態で焼成を行なうものであり、こうした方法を採用すると、焼成段階での反りやうねりが可及的に抑制され、表面平坦度の高いセラミックスシートを得ることができる。ところが上記の特徴が有効に発揮されるのは、比較的小さなセラミックスシートを一段のセッター上に1枚ずつ載せて焼成する場合であつて、たとえば225cm²を超える薄肉のセラミックスシートを焼成する場合には、荷重をかける板を複数枚並べて載せるので、板の継ぎ目のところでグリーンシートに跡形がつき易くなるため、うねりや反りを十分に抑えることは難しい。

【0009】他方、前述の様な用途に用いられるセラミックスシートは、上記の様な理由もあつてせいぜい400cm²程度未満の小版シートとして提供されてきたが、その用途が多岐化してくるにつれて400cm²以上で且つ1mm以下といった薄肉大版セラミックスシートの需要も増大してきている。しかしながら、この様な薄肉大版のセラミックスシートでは上記の様に焼成時に生じる反りやうねりを少なく抑えることが非常に難しく、表面平坦度が高く耐荷重強度、曲げ特性等において需要者の要求をみたす様なものは得られていないのが実情である。また400cm²未満の比較的小サイズのものであつても、その用途によっては上記の様な原因によって生じる僅かなうねりや反りが品質を悪化させる大きな原因になることもある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上述した様な問題点に着目してなされたものであつて、その目的は、小サイズから大サイズに渡る全てのサイズのセラミックスシートの製造に適用することにより、反りおよびうねりが少なく表面平坦度が高く耐荷重強度や曲げ強度に優れたセラミックスシートを確実に得ることのできる方法を提供しようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決することのできた製法とは、セラミックスグリーンシートを焼成してセラミックスシート製造するに当たり、理論密度に対して30～85%の嵩密度を有すると共に、前記グリーンシートの焼成温度に至るまでの加熱による収縮率が5%以下である多孔質シートの中に、前記グリーンシートをその周縁がはみ出さない様に挟み込んで焼成し、あるいは理論密度に対して30～85%の嵩密度を有すると共に、前記グリーンシートの焼成温度に至るまでの加熱による収縮率が5%以下である多孔質シートを、前記グリーンシートの周縁がはみ出さない様に載せて焼成するところに要旨が存在する。

【0012】上記方法を実施する際に使用する多孔質シートとして好ましいのは、厚さが0.1～2mmで且つ

単位面積当たりの重さ（以下、重さと略記する）が $0.01 \sim 1 \text{ g/cm}^2$ である多孔質シートであり、該多孔質シートとしては、アルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニアよりなる群から選択される酸化物の少なくとも1種を主成分とし、前記セラミックスグリーンシートの焼成温度以上の温度で焼成したものが好ましく、中でも、平均粒子径が $2 \sim 100 \mu\text{m}$ の粉体とバインダーを含むスラリーをシート状に成形し、該グリーンシートを、嵩密度が理論密度に対して $30 \sim 85\%$ となるまで焼成して得た多孔質シートを使用すると、一層優れた性能のセラミックスシートが得られ易い。

【0013】本発明方法の実施に用いられる好ましい原料粉末は、ジルコニア、アルミナ、窒化アルミニウムよりなる群から選択される1種を主成分とするものであり、とりわけジルコニアを主成分とするものであり、それら原料粉末の好ましい粒度構成は、平均粒子径が $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり、且つ該粉体の 90 体積%以上が $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子径を有すものである。これら原料粉末の中には、更に他の成分としてY, Ce, Ca, Mg, Ti, Si, Alよりなる群から選択される少なくとも1種の金属の酸化物を含有させることができ、それにより、例えば燃料電池用の電解質膜等として極めて有用なセラミックスシートを得ることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】上記の様に本発明における最大の特徴は、セラミックスグリーンシートを焼成してセラミックスシートを製造する際に、セラミックスグリーンシートを、該グリーンシート以上の面積を有し、且つ少なくとも該グリーンシートの焼成温度に至るまでの加熱による収縮率が 5% 以下であり、理論密度に対して $30 \sim 85\%$ の嵩密度を有する多孔質シートの間に、前記グリーンシートの周縁がはみ出さない様に挟み込んで焼成し、あるいは上記と同様の多孔質シートを、前記グリーンシートの周縁がはみ出さない様に載せて焼成するところにあり、こうした方法を採用することによって、焼成時におけるシートの変形を可及的に防止し、反りおよびうねりの非常に少ない薄肉セラミックスシートを得ることに成功したものである。

【0015】そして、上記方法によって得られるセラミックスシートは、平坦度の非常に良好なものとなり、例えば焼結シートとしてのサイズが 400 cm^2 未満の比較的小サイズのものはもとより、 400 cm^2 程度以上、更には 600 cm^2 以上といった大サイズのものであっても、後述する如く最大うねり高さが $100 \mu\text{m}$ 以下、反り量が 0.1% 以下といった値を満足する高品質のものとなる。

【0016】これらの物性は、セラミックスシートを多数重ね合わせて燃料電池用の固体電解質膜として使用する場合、あるいはその他の用途で平坦な支持基材に挟み込んで使用する場合等において、該シートにかかる荷重

や曲げ方向にかかる外力によって割れやヒビ等を生じてその特性が損なわれるのを防止するうえで重要な特性となる。

【0017】ちなみに、従来の方法によって製造されるセラミックスシート、とりわけ面積が 400 cm^2 以上で且つ厚さが 1 mm 以下であるセラミックスシートは、前述の様な理由から少なからずうねりや反りを有しており、前述の様な形態で用いたときに簡単に割れやヒビを生じ、実用価値を著しく損なったり極端な場合は実用性を喪失する。

【0018】ところが本発明で規定する上記方法を採用すれば、前述の如く最大うねり量と反り量が小さく、ひいては前述の様な使用形態に耐え得る強度を有する優れた特性のセラミックスシートを容易に得ることができるのである。尚、本発明によって得られるセラミックスシートの形状は、正方形、長方形、円形は勿論のこと、必要に応じて三角形、五角形等の多角形や楕円形などとすることもでき、更には上記形状内に穴や切欠き等のあるものなどであってもかまわない。

【0019】本発明で使用される原料素材は、用途や使用目的等に応じて例えばアルミナ、ジルコニア、セリア、チタニア、シリカ、ムライト、コーゼライト、スピネル、フォルステライト、アノーサイト、セルシアン、エンスタタイト、窒化アルミニウム、窒化珪素など種々のセラミックスが挙げられるが、特に好ましいのは、ジルコニア、アルミナまたは窒化アルミニウム、より好ましくはジルコニアまたは窒化アルミニウム、最も好ましくはジルコニアであり、これらを主体とする粉末（好ましくは 80 重量%程度以上）、あるいはこれらに加えて他の酸化物として、Y, Ce, Ca, Mg, Ti, Si, Alよりなる群から選択される少なくとも1種の金属酸化物を含む（好ましくは 20 重量%程度以下）ものである。そして、その密度は理論密度の 90% 以上（好ましくは 95% 以上）であるものとするのが望ましい。

【0020】こうした形状特性、即ち最大うねり高さと反り量を満足する 30 cm 角 0.2 mm 厚のイットリア完全安定化ジルコニア主体のセラミックスシートは、耐荷重強度で 0.1 kgf/cm^2 以上、平均三点曲げ強度で 35 kgf/mm^2 以上の高い値を示し、且つ 1000°C における酸素イオン伝導度が 7.2 kS 以上と、1枚のシートで高い酸素イオン伝導度を持つものであり、センサー部品や燃料電池等の電解質膜あるいは焼成用セッター等として非常に優れた熱的、機械的、物理的、電気的、化学的特性を示す。

【0021】本発明の実施に当たっては、セラミックスグリーンシートを、該グリーンシート以上の面積を有し、且つ少なくとも該グリーンシートの焼成温度に至るまでの収縮率が 5% 以下であり、理論密度に対して $30 \sim 85\%$ の嵩密度を有する多孔質シートの間に、前記グ

リーンシートの周縁がはみ出さない様に挟み込んで焼成し、あるいは上記と同様の多孔質シートを、前記グリーンシートの周縁がはみ出さない様に載せて焼成が行なわれる。

【0022】即ち、前述の様なセラミックス原料粉末と有機質もしくは無機質バインダーおよび溶媒の混合物からなるスラリーを、ドクターブレード法、カレンダー法、押出し法などによって平滑な基材上に所定の厚みで塗布し、乾燥して溶媒を揮発除去することによりグリーンシートを得、これを上記の条件で焼成する。該グリーンシート製造に使用されるセラミックス原料粉末の素材は前記した通りであるが、該グリーンシートの製造に当たっては、平均粒子径が0.1～0.5 μm であり、且つ粒子径が揃っており、具体的には、該粉体の90体積%以上の粒子が1 μm 以下の粒子径の粉体を用いることが好ましい。より好ましくは、平均粒子径が0.2～0.3 μm であり、90体積%以上の粒子が0.7 μm 以下である。更に好ましくは、90体積%以上の粒子が0.07 μm 以上である様な、粒子径の揃った粉体である。ここで粒子径分布は、(株)島津製作所製レーザー回折式粒度分布測定装置SALD-1100を用い、0.2重量%メタリン酸ナトリウム水溶液を分散媒として測定した値である。

【0023】しかし、セラミックス原料粉末の平均粒子径が小さ過ぎる場合は、それ自身の焼結性が良好で緻密なセラミックスシートが得られ易いという利点の反面、焼成時におけるバインダー成分の分解放出が均一に起こりにくくなる傾向が生じ、結果としてセラミックスシート全体としての均質性に悪影響が現われ、逆に平均粒子径が大き過ぎる場合は、焼成時のバインダー成分の分解放出は万偏なく均一に進行するものの、焼結不良となって密度を十分に高めることができなくなり、高い密度を有するセラミックスシートが得られにくくなるからである。また、原料粉体の粒度分布が広く、特に粒子径の大きい粒子が存在すると、バインダー成分の分解放出が不均一となり、更には焼結過程で不均一な収縮を起こしてうねりを生じ易い。これらの効果は、ジルコニアを主成分とする大版セラミックスシートにおいて顕著に現れる。

【0024】本発明で用いられるバインダーの種類にも格別の制限はなく、従来から知られた有機質もしくは無機質のバインダーを適宜選択して使用することができる。有機質バインダーとしては、例えばエチレン系共重合体、スチレン系共重合体、アクリレート系及びメタクリレート系共重合体、酢酸ビニル系共重合体、マレイン酸系共重合体、ビニルブチラル系樹脂、ビニルアセタール系樹脂、ビニルホルマール系樹脂、ビニルアルコール系樹脂、ワックス類、エチルセルロース等のセルロース類等が例示される。

【0025】これらの中でもグリーンシートの成形性や

強度、焼成時の熱分解性等の点から、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の炭素数10以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート類、およびメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等の炭素数20以下のアルキル基を有するアルキルメタクリレート類、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレート類、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアミノアルキルアクリレートまたはアミノアルキルメタクリレート類、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、モノイソプロピルマレート等のマレイン酸半エステル等のカルボキシル基含有モノマーの少なくとも1種を重合または共重合させることによって得られる、数平均分子量が20,000～200,000、より好ましくは50,000～100,000の(メタ)アクリレート系共重合体が好ましいものとして推奨される。これらの有機質バインダーは、単独で使用し得る他、必要により2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。特に好ましいのはイソブチルメタクリレートおよび/または2-エチルヘキシルメタクリレートを60重量%以上含むモノマーの重合体である。また無機質バインダーとしては、ジルコニアゾル、シリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル等が単独で若しくは2種以上を混合して使用することができる。

【0026】セラミックス原料粉末とバインダーの使用比率は、前者100重量部に対して後者5～30重量部、より好ましくは10～20重量部の範囲が好適であり、バインダーの使用量が不足する場合は、グリーンシートの強度や柔軟性が不十分となり、逆に多過ぎる場合はスラリーの粘度調節が困難になるばかりでなく、焼成時のバインダー成分の分解放出が多く且つ激しくなって均質なシートが得られにくくなる。

【0027】またグリーンシートの製造に使用される溶媒としては、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1-ヘキサノール等のアルコール類、アセトン、2-ブタノン等のケトン類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類等が適宜選択して使用される。これらの溶媒も単独で使用し得る他、2種以上を適宜混合して使用

することができる。これら溶媒の使用量は、グリーンシート成形時におけるスラリーの粘度を加味して適当に調節するのがよく、好ましくはスラリー粘度が10～200ポイズ、より好ましくは10～50ポイズの範囲となる様に調整するのがよい。

【0028】上記スラリーの調製に当たっては、セラミックス原料粉末の解膠や分散を促進するため、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム等の高分子電解質、クエン酸、酒石酸等の有機酸、イソブチレンまたはスチレンと無水マレイン酸との共重合体およびそのアンモニウム塩あるいはアミン塩、ブタジエンと無水マレイン酸との共重合体およびそのアンモニウム塩等からなる分散剤、グリーンシートに柔軟性を付与するためのフタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル等のフタル酸エステル類、プロピレングリコール等のグリコール類やグリコールエーテル類からなる可塑剤など、更には界面活性剤や消泡剤などを必要に応じて添加することができる。

【0029】本発明では、上記の原料配合からなるスラリーを前述の様な方法でシート状に成形し、乾燥してセラミックグリーンシートを得た後、これを加熱焼成することによってセラミックシートを製造する。この焼成工程で、本発明では反りやうねりを生じることなく平坦性の高いセラミックシートを得るための手段として、該グリーンシート以上の面積を有し、且つ少なくとも該グリーンシートの焼成温度に至るまでの加熱による収縮率が5%以下であり、しかも理論密度に対して30～85%の高密度を有する多孔質シートの上に前記グリーンシートの周縁がはみ出さない様に挟み込んで焼成し、あるいは上記多孔質シートを前記グリーンシートの周縁がはみ出さない様に載せてから焼成を行なう。

【0030】ここで使用される多孔質シートは、本発明で意図する平坦度の高いセラミックシートを得る上で最も重要な構成要件となる。即ち、先に説明した様に小版セラミックシートを製造する場合は、平坦なシート状の重しをかけた状態で焼成することによって、平坦度の比較的高いセラミックシートがまれに得られることもあるが、400cm²以上の面積を有し且つ厚みが1mm以下の大版薄肉のセラミックシートになると、セラミックグリーンシートの焼成に伴うバインダーの分解放出や体積収縮を全面に渡って均一に進行させることは容易でなく、局部的にバインダー分解ガスの放出や体積収縮が不均一となり、特にシートの中央部付近でバインダー分解ガスの放出不足による焼結不良によって密度が十分に上がらなくなったり反りが生じ、また周辺側では体積収縮の不均一によってうねりを生じ易く、本発明で意図する様な平坦度の高い薄肉セラミックシートは得られない。特に自重の小さい厚みが0.4mm以下の薄いシートでは、不均一な部分が容易に持ち上がるため、周辺側のうねりが生じ易い。

【0031】ところが、上記の様にグリーンシート以上

の面積を有し、且つ理論密度に対して30～85%の高密度を有すると共に、上記グリーンシートの焼成温度に至るまでの加熱による収縮率が5%以下である多孔質シートを焼成時の支持矯正用として使用し、該多孔質シートの間に前記グリーンシートの周縁がはみ出さない様に挟み込んで焼成し、あるいは上記多孔質シートを前記グリーンシートの周縁がはみ出さない様に載せてから焼成を行なえば、上記の様なバインダー分解ガスの放出不良による焼結不足やうねり、更には反り等が著しく抑えられ、平坦度の非常に優れたセラミックシートが得られるのである。

【0032】ちなみに、多孔質シートのサイズが被焼結物であるグリーンシートよりも小さくて、焼結時にグリーンシートの周辺が多孔質シートからはみ出す時は、該はみ出し部においてグリーンシートの変形が起こって平坦度の高いセラミックシートを得ることができず、複数枚の小さい多孔質シートを並べて使用した場合、その継ぎ目のところでセラミックシートに跡形が残ることがある。また、該グリーンシート焼成温度に至るまでの加熱による多孔質シートの収縮率が5%を超える時は、該多孔質シートを安定して複数回使用することができないばかりでなく、グリーンシート焼成時に生じる多孔質シートの収縮によって平坦度矯正効果が有効に発揮されなくなり、やはり平坦度の高いセラミックシートを得ることができない。

【0033】殊に大版シートの焼成においては、全面で均一な熱雰囲気的条件を確保することが極めて困難であるため、先に述べた様な不均一を生じて反りやうねりが発生し易かった。しかし、本方法の如く全面を均一な多孔質シートで覆うことにより、これらの熱雰囲気的な不均一を大いに緩和することができ、加えて重しの効果により反りやうねりを抑えることができるため、焼成は電気炉、ガス炉あるいはバッチ式炉、連続式炉など種々の炉での焼成が可能である。また、炉の雰囲気によって、断熱材やヒーターあるいは他の被焼成物に由来するFe, Si, Al, Moの酸化物などの粒子が飛来し、シート表面に付着する場合もあるが、本方法ではシート表面を多孔質シートで保護するため、これらの付着をも防ぐことができる。

【0034】更に該多孔質シートの高密度を規定したのは、表面をより緻密にしてグリーンシート焼成時における表面矯正効果を有効に発揮させると共に、焼成時にバインダーの熱分解によって生成するガス成分を速やかに外部へ放出させて脱脂を促進させるためであり、該高密度が理論密度に対して30%未満であるものでは、分解ガスの放出は問題なく効率よく進行するが、強度不足によってハンドリング性が著しく悪化し、複数回の使用に耐えなくなる他、表面の平滑性が悪くなって矯正効果も不十分となり、満足のいく表面精度のセラミックシートが得られにくくなる。一方85%を超える高密度の多

孔質シートを使用すると、通気性の低下によって脱脂効果および分解ガスの放出が不十分となり、割れ、反り、しわ等を生じる原因になる。ここで高密度の簡便な測定には、多孔質シートの重さを、面積と厚さの積から算出した体積で除して求める。

【0035】しかしながら、上記の様にグリーンシート以上の面積（好ましくは1.0～1.5倍、より好ましくは1.0～1.2倍）を有し、且つ少なくとも該グリーンシートの焼成温度に至るまでの加熱による収縮率が5%以下（より好ましくは0.1%以下）であり、しかも理論密度に対して30～85%（より好ましくは45～65%）の高密度を有する多孔質シートを焼成時の支持矯正用として使用し、該多孔質シートの間に前記グリーンシートの周縁がはみ出さない様に挟み込んで焼成し、あるいは上記多孔質シートを前記グリーンシートの周縁がはみ出さない様に載せてから焼成を行なえば、該多孔質シートの優れた表面矯正効果が有効に発揮されると共に脱脂効果や分解ガスの放出もスムーズに行なわれ、得られるセラミックスシートは非常に均質で且つ平坦度の高いものとなり、例えば最大うねり高さが100 μ m以下、より好ましくは50 μ m以下、更に好ましくは加えて最大高さ（Rmax）が1 μ m以下、反り量が0.1%以下、より好ましくは0.06%以下といった好ましい特性を満足する高品質のものとなる。

【0036】ここで、セラミックスシートの平坦度を表わす好ましい基準として挙げた上記最大うねり高さとは、セラミックスシートに生じたうねりのうち最も大きいものの高さをいう。また反り量とは、反り高さをシートの長さで割った値の百分率を意味し、この値の大きいものは、シート面に平行な外力が作用したとき該反った部分に応力（曲げや引張り応力など）が作用して割れを起こし易くなる。

【0037】特にうねり量について詳述すると、これはセラミックスシートの面積が大きく、厚みが薄いほど発生し易いが、本発明では[うねり量（ μ m）×厚み（mm）／最大長さ（mm）]の値が0.45以下、好ましくは0.1以下、より好ましくは0.06以下、さらに好ましくは0.03以下とすることができる。ここで最大長さとは、長方形や正方形ならば対角線、円盤ならば直径に相当する長さである。

【0038】上記方法のうち、本発明の効果が有効に発揮されるのは、多孔質シートの間にグリーンシートを挟み込んで焼成する方法である。上記で述べた様に、該多孔質シートの代わりに上記要件を満たさないシートを用いると、たとえ1段のセッターに1枚のグリーンシートを載せて焼成したとしても少なからず反りやうねりを生じ、生産性を上げる目的で1段のセッターに複数枚のグリーンシートを重ねて載せて焼成するならば更に大きな反りやうねりを生じる。ところが、本発明によるとこの様な問題が生じないため、一度に多くのセラミックスシ

ートを歩留まりよく生産することができ、焼成の効率が著しく向上することがわかった。

【0039】上記の様な高密度を有する多孔質シートの素材や製法などは特に制限されず、セラミックスグリーンシートの製造原料として例示したのと同様の無機粉末と有機質もしくは無機質のバインダーおよび溶媒を含むスラリーを用いてグリーンシートを得、これを前記好適高密度範囲となる様に焼成条件を調節して焼成することにより得ることができる。このとき無機粉末として平均粒子径が2～100 μ m、より好ましくは30～80 μ mの粉末を使用すれば、前記好適高密度範囲の多孔質シートが得られ易い。該多孔質シートの高密度は、焼成条件によってコントロールできる他、用いる無機質微粉末の平均粒子径やバインダーの種類を変えたり、更には焼結助剤の添加量を変えることによっても調整することが可能である。平均粒子径がこの範囲より小さい粉末を使用すると、高密度の制御が困難となり、大きい粉末を使用すると多孔質シートの表面の平滑性が失われ、セラミックスシートに凹凸をうつしてしまう。

【0040】いずれにしても、該多孔質シート製造時の焼成条件は、該多孔質シートを用いてセラミックスグリーンシートの焼成を行なう時の条件も加味して、該グリーンシートの焼成温度に至るまでの収縮率が5%以下となる様に原料および焼成条件を設定することが必要となる。従って、多孔質シートを得るときの焼成温度は、セラミックスグリーンシートの焼成温度以上に設定することが望ましい。例えば、ジルコニア主体のセラミックスシートを製造するとき使用される多孔質シートの構成素材としては、ジルコニアもしくはジルコニアよりも焼結温度の高いセラミックス粉末原料、例えばアルミナ、チタニア、セリアなどを選択するのがよい。

【0041】尚ここで使用される多孔質シートは、上記の様に脱脂促進および分解ガスの放出促進と表面矯正作用を発揮するものであり、その好ましい厚みは0.1～2mm、より好ましくは0.1～1mm、好ましい重さは0.01～1g/cm²、より好ましい重さは使用形態によって異なり、詳細は後で述べる。多孔質シートは薄過ぎるものでは強度不足によってハンドリング性が低下すると共に表面矯正効果も有効に発揮されにくくなり、また軽量に過ぎるものでは、重しとしての機能が有効に発揮されにくくなって反りやうねり防止効果が不十分となる。逆に厚過ぎて重くなったりそれ自身重過ぎるものを使用すると、グリーンシート焼成時にグリーンシートと多孔質シートとの間の摩擦が大きくなってシート表面に傷が入り易く、さらにグリーンシートの収縮が均一に進行しにくくなり、歪みを生じたり亀裂を生じる恐れがでてくる。

【0042】上記の様な多孔質シートを用いてセラミックスグリーンシートの焼成を行なうに当たっては、例えば図1に示す様に下面側の整形を兼ねたセッター1上に

セラミックスグリーンシート2を重ね合わせ、この上に重しを兼ねた多孔質シート3aを載せて焼成を行なう方法、あるいは図2に示す様に、断熱性セッター1上に多孔質シート3、セラミックスグリーンシート2、重しを兼ねた多孔質シート3aを重ね合わせて焼成を行なう方法、の様に、セラミックスグリーンシートを1枚ずつ焼成することも勿論可能であるが、生産性を高める上では、例えば図3に示す様に複数枚のセラミックスグリーンシート2、2、……を夫々多孔質シート3を挟んで重ね合わせ、一番上に重しを兼ねた厚めの多孔質シート3aを載せて焼成を行なう方法であり、このような方法を採用すれば、一度の焼成で複数枚のセラミックスシートを得ることができるので好ましい。焼成の最上段の多孔質シート3aは、多孔質シート3と同じ形状のもので良いが、重しの効果を得るため、多孔質シート3よりも重くすることが好ましい。より好ましい重さは、多孔質シート3が $0.01 \sim 0.25 \text{ g/cm}^2$ 、多孔質シート3aが $0.2 \sim 1 \text{ g/cm}^2$ である。

【0043】本発明で使用する多孔質シートは、前述の如く理論密度に対する嵩密度が30～85%であって且つ該グリーンシート焼成条件下では殆ど焼結が進まず、優れた通気性が確保されているので、上記の様に複数枚重ね合わせた状態で焼結を行なっても、グリーンシートの焼成時に発生するバインダー分解ガスの放出はスムーズに進行し、均質なセラミックスシートを容易に得ることができるのである。

【0044】尚本発明の方法は、前述の記載からも容易に分かる様に、焼成工程でうねりや反りを起こし易い大版・薄肉のセラミックスシートを製造する際に極めて有効に活用することができ、殊に面積が 400 cm^2 以上、とりわけ 600 cm^2 以上の大版で1mm以下、特に0.4mm以下の薄肉のセラミックスシートの製造に活用することによってその特徴をより効果的に発揮するが、本発明は、勿論 400 cm^2 未満の小版セラミックスシートの製造に利用した場合でも、従来法によって得られるセラミックスシートに比べてうねりや反りが一段と小さく、荷重強度やたわみ強度においても格段に優れたものを得ることができるのであり、製造されるセラミックスシートのサイズには一切制限されない。

【0045】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明の構成および作用効果をより詳細に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更して実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【0046】実施例1

〔ジルコニアグリーンシートの作製〕14.8モル%の塩化イットリウムを含むオキシ塩化ジルコニウムの水溶液をアンモニア水に滴下して得られた沈殿を洗浄、乾燥

後、 1000°C で焼成してジルコニア粉末を得た。この粉末の平均粒子径は、 $1.5 \mu\text{m}$ であり、90体積%の粒子が $3 \mu\text{m}$ 以下であった。

【0047】この粉末に純水を加えて20重量%とし、ビーズミルを用いて2時間粉碎した後、 500°C で乾燥することにより、平均粒子径 $0.22 \mu\text{m}$ 、 $0.7 \mu\text{m}$ 以下の粒子が92体積%、また $0.1 \mu\text{m}$ 以上の粒子が90体積%であるジルコニア粉体を得た。この粉体100重量部を原料とし、イソブチルメタクリレート単位を60重量%と2-エチルヘキシルメタクリレート単位を20重量%を含むアクリル系バインダー15重量部、溶剤として酢酸エチル40重量部、可塑剤としてジブチルフタレート2重量部を加え、ボールミルにより混合してから、粘度を調整し、ドクターブレード法により 0.25 mm 厚のジルコニアグリーンシートとした。

【0048】〔多孔質シートの作製〕平均粒子径 $55 \mu\text{m}$ の低ソーダアルミナ粉末を、アクリル系バインダーを用いてドクターブレード法により 0.2 mm 厚の多孔質シート用グリーンシートとした。このグリーンシートを切断し、 500°C で脱脂後 1500°C で焼成し、多孔質シートを得た。この多孔質シートの嵩密度は、理論密度に対して50%であり、重さは 0.03 g/cm^2 であった。

【0049】〔重し用多孔質シートの作製〕上記多孔質シートと同様にして 0.6 mm 厚の多孔質シート用グリーンシートを得、このグリーンシート2枚を張り合せてから焼成した。この重し用多孔質シートの嵩密度は、理論密度の64%であり、重さは 0.24 g/cm^2 であった。

【0050】〔ジルコニアシートの作製〕 60 cm 角のセッターの中央に、約 42 cm 角の多孔質シートを載せ、その上に約 40 cm に切断したジルコニアグリーンシートと多孔質シートを1枚ずつ交互に合計6枚重ねて置いた。さらに、その上に重し用多孔質シートを載せた。 500°C で脱脂後、 1400°C で焼成し、 30 cm 角、 0.2 mm 厚のジルコニアシートを得た。このシートは平坦で、最大高さ(R_{\max})は $0.8 \mu\text{m}$ であり、全面に 140 kg の荷重をかけてもクラック等の発生は認められなかった。また、ダイヤモンドカッターにより切り出した $5 \times 50 \text{ mm}$ の試料の3点曲げ強度は、平均 42 kg/mm^2 であった。3枚のジルコニアシートのうち、最大の反りおよび最大うねり高さを表1に示した。尚、多孔質シートの寸法を、ジルコニアシート焼成に使用する前と後に定規で測定したが、収縮は認められなかった。

【0051】実施例2

上記実施例1において、ジルコニアシート作製時に 32 cm 角のセッターを使用し、 28 cm 角の多孔質シートと約 26 cm 角のジルコニアグリーンシートを交互に8枚重ね、更にその上に重し用多孔質シートを載せて焼成

した以外は全く同様にして、20 cm角、0.2 mm厚のジルコニアシートを得た。得られたジルコニアシートのうち、最大の反りおよび最大うねり高さを表1に示した。

【0052】実施例3

上記実施例1において、ジルコニアシート作製時に32 cm角のセッターを使用し、21 cm角の多孔質シートと約20 cm角のジルコニアグリーンシートを交互に8枚重ね、更にその上に重し用多孔質シートを載せて焼成した以外は全く同様にして、15 cm角、0.2 mm厚のジルコニアシートを得た。得られたジルコニアシートのうち、最大の反りおよび最大うねり高さを表1に示した。

【0053】実施例4

〔窒化アルミニウムグリーンシートの作製〕窒化アルミニウム粉末99モル%と酸化イットリウム粉末1モル%を、ビーズミルで粉碎混合した。粉碎後の粉体の平均粒子径は0.3 μm 、1 μm 以下の粒子が92体積%であった。この混合粉末100重量部を、イソブチルメタクリレート単位を80重量%含むアクリル系バインダー18重量部とジブチルフタレート3重量部を用いて、ドクターブレード法により0.5 mm厚の窒化アルミニウムグリーンシートとした。

【0054】〔窒化アルミニウムシートの作製〕セッター上に、前記実施例1で用いたのと同じ多孔質シートを載せ、その上に上記窒化アルミニウムグリーンシートを1枚、更に多孔質シートを1載せて500℃で脱脂後、窒素雰囲気炉において1700℃で焼成し、15 cm角、0.4 mm厚の平坦な窒化アルミニウムシートを得た。

【0055】実施例5

〔ジルコニア・アルミナグリーンシートの作製〕5.8モル%の塩化イットリウムを含む塩化ジルコニウムの水溶液を用い、ビーズミル粉碎時に、アルミナ粉末を40重量%となる様に添加した他は実施例1と同様にして約0.5 mm厚のジルコニア・アルミナグリーンシートを得た。この際、ビーズミル粉碎後の粉体の平均粒子径は0.2 μm 、1 μm 以下の粒子が95体積%であった。

【0056】〔ジルコニア製多孔質シートの作製〕平均粒子径2 μm のジルコニア粉末92重量部と酸化イットリウム粉末8重量部の混合粉体を、アクリル系バインダー16重量部を用いてドクターブレード法により0.2 mm厚のグリーンシートとした。このグリーンシートを切断し、脱脂・焼成して多孔質シートを得た。このシートの嵩密度は、理論密度に対して65%であり、重さは0.06 g/cm²であった。

【0057】〔ジルコニア・アルミナシートの作製〕60 cm角のセッターの中央に、実施例1と同様にして得た約53 cm角の多孔質シートを載せ、その上に52 cm角に切断したジルコニア・アルミナグリーンシート、

さらに上記ジルコニア製多孔質シートを重ねて置いた。500℃で脱脂後、1400℃で焼成し、40 cm角、0.4 mm厚のジルコニア・アルミナシートを得た。

【0058】実施例6

約27 cm角のアルミナ製多孔質シートとジルコニア製多孔質シート、および26 cm角のジルコニア・アルミナグリーンシートを使用し、以下は実施例5と同様にして20 cm角、0.4 mm厚のジルコニア・アルミナシートを得た。

【0059】実施例7

前記実施例1において、ビーズミルを用いたジルコニア粉末の粉碎工程でアルミナ粉末を0.2%加え、また焼成工程では40 cm角のセッターを使用し、直径37 cmの多孔質シートと直径約36 cmのジルコニアグリーンシートを交互に6枚重ねて置き、その上に重し用多孔質シートを載せて焼成した以外は実施例1と全く同様にして、直径28 cm、0.2 mm厚のアルミナ含有ジルコニアシートを得た。

【0060】実施例8

前記実施例1において、重し用多孔質シートを作製する時にグリーンシートを10枚張り合せてから焼成した重さ1.3 g/cm²、厚さ5.1 mmの重し用多孔質シートを用いた以外は全く同様にしてジルコニアシートの作製を行なった。このシートの最大高さ(R_{max})は6 μm であった。

【0061】実施例9

前記実施例1と同様にしてジルコニアグリーンシートを得た。ただし、粉体のビーズミル粉碎は省略した。このジルコニアグリーンシートを実施例1と同様にして焼成し、ジルコニアシートとした。このシートからダイヤモンドカッターにより切り出した5×50 mmの試料の3点曲げ強度は、平均28 kg/mm²であった。

【0062】比較例1

実施例1と同様にして作製したジルコニアグリーンシートを、セッターの中央に1枚だけ置いた。500℃で脱脂後、ガス炉において1400℃で焼成し、30 cm角、0.2 mm厚のジルコニアシートを得た。このシートは、うねりがやや大きく、全面に110 kgの荷重をかけたところ、割れてしまった。また、表面にはシリカ・アルミナ質の微小な粒子が数個付着していた。尚、実施例1ではこの様な付着はなかった。

【0063】比較例2

アルミナ粉末とアクリル系バインダーを用いて、ドクターブレード法により0.08 mm厚のアルミナグリーンシートとした。50 cm角のセッターの中央に、このアルミナグリーンシートを載せ、さらに40 cm角に切断した実施例1のジルコニアグリーンシートとアルミナグリーンシートを1枚ずつ交互に合計7枚重ねて置いた。500℃で脱脂後、1400℃で焼成したところ、極めてうねりの大きいシートとなった。なお、全面でうねり

が大きいため、反りの測定はできなかった。うねり矯正のため荷重をかけて再び1400℃で熱処理したが、割れてしまった。

【0064】比較例3

50cm角のセッターの中央に、前記実施例1で得られた多孔質シートを載せ、その上に40cm角に切断した実施例5のジルコニア・アルミナグリーンシート、さらに高純度・緻密質（理論密度の99%）で重さが2g/cm²のアルミナ板を重ねて置いた。500℃で脱脂したところ、ジルコニア・アルミナグリーンシートの脱脂体は、小さいしわが無数に発生して割れていた。

【0065】比較例4

上記比較例2で用いたのと同じアルミナグリーンシートをセッター上で500℃にて脱脂し、厚さ0.08mm、嵩密度が理論密度に対して28%、重さが0.008g/cm²の脱脂体シートを得た。実施例5と同様に、ただし、多孔質シートの代わりにこの脱脂体シートを用いて焼成を行なった。30cm角のジルコニア・アルミナシートは得られたが、ややうねりがあった。またセッターに載せるときに脱脂体シートに入った多数のひびの跡形がジルコニア・アルミナシート表面に残った。なお、脱脂体シートは作業途中で割れたので、焼成後に回収して再度使用することはできなかった。

【0066】比較例5

平均粒子径0.15μmの高純度アルミナ微粉末に対し、バインダーを18重量部用いてグリーンシートとした以外は実施例1と同様の方法で多孔質シートの作製を試みた。しかし、このグリーンシートを1500℃で焼成したものは、嵩密度が理論密度の96%で、多孔質シートにはならなかった。また、嵩密度を約60%とするため、このグリーンシートを1000℃で焼成したものをを用い、実施例1と同様にジルコニアシートと交互に重ねて焼成したが、ジルコニアシートに大きなうねりを生じた。ジルコニアシート焼成時の多孔質シートの収縮は15%であった。上記実施例および比較例で得られたシートの最大うねり高さと反り量は表1に示す通りであった。

【0067】

【表1】

	最大うねり高さ (μm)	反り量 (%)
実施例1	20	0.01
2	20	0.05
3	15	0.08
4	25	0.05
5	15	0.004
6	15	0.05
7	50	0.05
8	30	0.1
9	100	0.08
比較例1	150	0.3
2	6(mm)	測定不能
4	180	0.1
5	230	0.5

【0068】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、焼成条件下での収縮率、嵩密度および大版セラミックスグリーンシートに対する大きさの特定された多孔質シートを使用し、大版セラミックスグリーンシートを該多孔質シートによって挟み込み、あるいはその上に載せて焼成する方法を採用することにより、該グリーンシート焼成時におけるバインダー分解ガスの放出を全面にわたって均一かつスムーズに行ない、しかも焼成時の収縮に伴う変形を多孔質シートによって抑えることにより、反りやうねりの非常に少ない高品質の大版セラミックスシートを提供し得ることになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るセラミックスシートの製法を例示する説明図である。

【図2】本発明に係るセラミックスシートの他の製法を例示する説明図である。

【図3】本発明に係るセラミックスシートの更に他の製法を例示する説明図である。

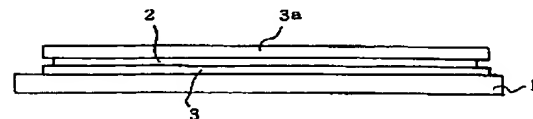
【符号の説明】

- 1 断熱性セッター
- 2 セラミックスグリーンシート
- 3, 3a 多孔質シート

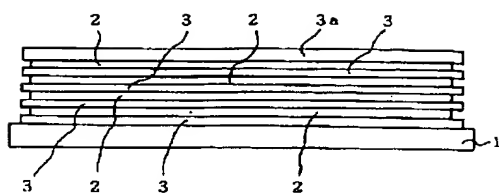
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 八坂 哲也
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内